

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-237055

(43) 公開日 平成4年(1992)8月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/14	J	7369-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21) 出願番号 特願平3-5188

(22) 出願日 平成3年(1991)1月21日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 藤田 稔

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 中川 広秋

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ベリクル構造体

(57) 【要約】

【目的】 ホトマスクやレチクルの露光時に防塵カバーとして使用され、異物を付着させて該異物が落下せず十分に保持されるため、該異物がホトマスク等の上に落下して不良発生の原因となるおそれがなく、しかも露光光線の光線透過率が高いため、ホトマスク等に装着して有効なベリクル構造体。

【構成】 ベリクル膜と、該ベリクル膜の内面に形設された粘着剤層とを有し、該粘着剤層がベリクル膜の屈折率より低い屈折率を有するベリクル構造体であって、前記粘着剤層が下記式： $d = m\lambda / 4n$ 〔式中、 m は3または5であり、 λ はベリクル構造体に入射される露光光線の波長であり、 n は露光光線における粘着剤の屈折率である〕で表される厚さ d に形成されていることを特徴とするベリクル構造体。

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-237055

(43)公開日 平成4年(1992)8月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/14	J	7369-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-5188

(22)出願日 平成3年(1991)1月21日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 藤 田 稔

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 中 川 広 秋

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 ベリクル構造体

(57)【要約】

【目的】 ホトマスクやレチクルの露光時に防塵カバーとして使用され、異物を付着させて該異物が落下せず十分に保持されるため、該異物がホトマスク等の上に落下して不良発生の原因となるおそれがなく、しかも露光光線の光線透過率が高いため、ホトマスク等に装着して有効なベリクル構造体。

【構成】 ベリクル膜と、該ベリクル膜の内面に形成された粘着剤層とを有し、該粘着剤層がベリクル膜の屈折率より低い屈折率を有するベリクル構造体であって、前記粘着剤層が下記式： $d = m\lambda / 4n$ 〔式中、 m は3または5であり、 λ はベリクル構造体に入射される露光光線の波長であり、 n は露光光線における粘着剤の屈折率である〕で表される厚さ d に形成されていることを特徴とするベリクル構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペリクル膜と、該ペリクル膜の内面に形成された粘着剤層とを有し、該粘着剤層がペリクル膜の屈折率より低い屈折率を有するペリクル構造体であって、前記粘着剤層が下記式： $d=m\lambda/4n$ （式中、 m は3または5であり、 λ はペリクル構造体に入射される露光光線の波長であり、 n は露光光線における粘着剤の屈折率である）で表される厚さ d に形成されていることを特徴とするペリクル構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はペリクル構造体に関し、特に、ホトマスクやレチクルの露光時に防塵カバーとして使用され、異物を付着させて該異物が落下せず十分に保持されるため、該異物がホトマスク等の上に落下して不良発生の原因となるおそれがなく、しかも露光光線の光線透過率が高いため、ホトマスク等に装着して有効なペリクル構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI等の集積回路の製造において、半導体基板上に微細回路パターンを形成するためのホトリソグラフィ工程において、ホトマスクやレチクル等（以下、単に「ホトマスク等」という）には、露光されるパターン上に塵埃等の歩物が付着したり、ホトマスク等の上に異物が付着して露光時に該異物の影がパターン上に投影され、不良発生の原因となったりするのを防止するため、ペリクルを装着して露光に供される。このペリクルは、従来、上部にニトロセルロース等からなるペリクル膜と該ペリクル膜が上部に貼設されたペリクル枠とから構成され、さらにペリクル枠のペリクル膜が張設されている側と反対側には、両面粘着テープが貼着されており、この両面粘着テープによってホトマスク等に装着されるものである。このペリクルを装着すれば、外部からの異物の侵入を防止することができ、また仮にペリクル膜上に異物が付着しても露光時にはピンボケの状態で異物の影が転写されるため、不良の原因とならない。しかし、既にペリクル膜やペリクル枠の内側に付着していた異物は、ホトマスクにペリクルを装着した時に、該異物がホトマスク等の上に落下して露光を妨げる。そこで、ペリクル枠の内側面に粘着膜を設けたものが提案されている。（特開昭60-57841号公報）

【0003】一方、ペリクル膜としては、従来、ニトロセルロースの単層薄膜が主に利用されている。そして、このニトロセルロースの単層薄膜上には、露光工程における光透過率の向上を目的として、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー等からなる反射防止膜を形成してなるものが提案されている。（特開昭60-237450号公報）また、この反射防止膜も異物の付着を防止するため、表面のベタツキのない材質のものを使用することが必要とされている。そこで、ペリクル膜の内面に光線

透過率の高い粘着性物質からなる層を形成して、該粘着性物質層に異物を付着させ異物のホトマスク等への落下を防止することが提案されている。（特開平1-120555号公報）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来のペリクル膜を有するペリクルでは、付着した異物を落下しないように保持できる粘着性を十分に付与するためには、粘着剤層の厚さを厚くすればよいが、粘着剤層を厚くすると、露光光線の透過率が高い粘着剤層を得ることができず、異物を付着させて該異物を十分に保持する粘着性と、露光光線の光線透過率を高く保つことを両立させることは困難であった。

【0005】そこで本発明の目的は、異物を付着させて該異物が落下せず十分に保持されるため、該異物がホトマスク等の上に落下して不良発生の原因となるおそれがなく、しかも露光光線の光線透過率が高いため、ホトマスク等に装着して有効なペリクル構造体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意、検討の結果、粘着剤層の厚さを、該粘着剤層を透過する露光光線の波長と、該粘着剤の露光光線に対する屈折率とに対して特定の関係にある厚さを選択することにより、異物を十分に保持できる粘着性と高い光線透過率を両立させることができることを見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、前記課題を解決するために、ペリクル膜と、該ペリクル膜の内面に形成された粘着剤層とを有し、該粘着剤層がペリクル膜の屈折率より低い屈折率を有するペリクル構造体であって、前記粘着剤層が下記式： $d=m\lambda/4n$ （式中、 m は3または5であり、 λ はペリクル構造体に入射される露光光線の波長であり、 n は露光光線における粘着剤の屈折率である）で表される厚さ d に形成されていることを特徴とするペリクル構造体を提供するものである。

【0008】以下、本発明のペリクル構造体について詳細に説明する。

【0009】本発明のペリクル構造体のペリクル膜は、ホトリソグラフィ工程において、ホトマスク等の被着体にペリクル構造体を装着し、該ホトマスク等に露光光線を照射して回路パターンを形成する際に、照射される露光光線（通常、波長350～450nmの光）の平均光線透過率が大きいものであればよく、特に制限されない。例えば、ニトロセルロース、エチルセルロース、プロピオン酸セルロース等のセルロース誘導体の薄膜からなるものが好ましい。これらの中でも、波長350～450nmの光に対する光線透過率が良好でまた十分な膜強度が得られる点で、ニトロセルロースが特に好ましい。また、このニトロセルロースは、硝化度（N%）が好ま

4

【0010】また、このペリクル膜の膜厚は、透過する露光光線の波長領域、例えば、350～450nmにおける光線透過率が高くなる厚さに選択される。例えば、ミラプロジェクションアライナーに使用されている350～460nmの露光光線に対しては、通常、2.85*

【0012】用いられる粘着剤としては、例えば、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー等が挙げられる。フッ素系ポリマーとしては、アクリル系フッ素ポリマーが好ましく、例えば、式：



(c)

【0014】本発明においては、これらの粘着剤のなかでも、50重量%以上のフッ素含有率を有するポリフルオロ（メタ）アクリレートが好ましい。特に好ましい粘着剤としては、トリフルオロエチルアクリレート（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$ ）とパーフルオロオクチルエチルアクリレート（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ ）の共重合体である。

【0015】本発明のペリクル構造体の粘着剤層の厚さは、下記式：



【００１７】用いられる非粘着性物質としては、従来から反射防止層として使用されている非粘着性のフッ素系ポリマーやシリコン系ポリマーなどが挙げられる。非粘着性のフッ素系ポリマーの具体例としては、テトラフルオロエチレンとビニリデンクロライドの共重合体、テトラフルオロエチレンとビニリデンクロライドおよびヘキサフルオロプロピレンとの三元共重合体などが挙げられる。

【0018】さらに、本発明のペリクル構造体は、前記ペリクル膜を張設して該ペリクル膜を支持するペリクル枠を有するものである。このペリクル枠は、従来公知の

ものでよく、特に制限されない。例えば、アルマイト処理されたアルミニウム枠、あるいは他の材質のものでもよい。また、このベリクル枠の形状は、被着体であるマスク等の形状に合わせて種々のものを選択すればよく、例えば、円形、角形等、任意の形状でよい。このベリクル枠の内側面にも粘着性物質からなる層を形成すると、この層に付着した異物を保持しマスク上に落下するのを防止することができ、好ましい。

【0019】本発明のベリクル構造体の粘着剤層を有するベリクル膜として、セルロース誘導体の透明薄膜からなるベリクル膜に、粘着剤層としてポリフルオロアクリレートからなる層を有するものを例にとり、その製造方法を説明する。

【0020】まず、ガラス等の平滑な基板上にセルロース誘導体溶液を供給し、スピンコート法により、該基板上に所定の厚さのセルロース誘導体の透明薄膜を形成する。

【0021】セルロース誘導体溶液としては、セルロース誘導体を溶媒に溶解し、必要に応じて濾過等の精製を行った溶液を使用すればよい。用いられる溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等の低級脂肪酸エステル類、あるいはこれらの溶媒とイソプロピルアルコール等のアルコール類との混合物などが挙げられる。

【0022】基板上に形成されるセルロース誘導体の透明薄膜の厚さは、使用されるセルロース誘導体溶液の粘度、基板の回転速度を適宜調節することにより、所望の厚さとすることができる。

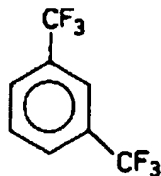
【0023】基板上に形成されたセルロース誘導体の透明薄膜は、熱風、赤外線ランプ照射等の常用の手段によって乾燥させ、残留溶媒を除去される。

【0024】次に、形成されたセルロース誘導体の透明薄膜上に、前記ポリフルオロアクリレートからなる粘着剤溶液を供給し、スピンコート法により、ポリフルオロアクリレートからなる粘着剤層を形成する。

【0025】ポリフルオロアクリレートを溶解するために用いられる溶媒としては、スピンコートにおける製膜性が良好で、しかもセルロース誘導体の透明薄膜を溶解したり、膨潤させることがない点で、例えば、下記式で表されるメタキシレンヘキサフルオライド、

【0026】

【化1】

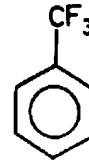


【0027】下記式で表されるベンゾトリフルオリド 50

ド、

【0028】

【化2】



【0029】五フッ化プロパノール等が挙げられ、これらの中でも、メタキシレンヘキサフルオライドが好ましい。

【0030】形成される粘着剤層の厚さは、使用される粘着剤溶液の粘度、基板の回転速度等を適宜調節することにより、所望の厚さとすることができる。

【0031】また、片面に粘着剤層を有し、かつ他面に非粘着性物質層を有するベリクル膜の製造は、上記に得られた片面に粘着剤層を有する透明薄膜を基板から剥離して仮枠に貼り付け、粘着剤層の反対側の面に、例えば、テトラフルオロエチレン/ビニリデンクロライド/ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体（各成分の重量比：50/29/21）を、パーフルオロ-2-メチル-1-オキシ-3-チアシクロヘキサン-3、3-ジオキシド等の溶媒に溶解してなる溶液を塗布し、乾燥して非粘着物質層を形成して行うことができる。

【0032】さらに、上面および下面のそれぞれに粘着剤層と、非粘着性物質層とを有するベリクル膜を連続的に製造する方法として、ガラス等の基板上にポリフルオロアクリレートからなる粘着剤溶液を供給し、スピンコート法により、所定の厚さの粘着剤層を形成した後、熱風、赤外線ランプ照射等の常用の手段によって乾燥させ、残留溶媒を除去する。その後、この粘着剤層の上に、同様にスピンコート法によりセルロース誘導体の透明薄膜を形成する。次に、テトラフルオロエチレン/ビニリデンクロライド/ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体の溶液を供給して、同じくスピンコート法により非粘着物質層を形成して、行うことができる。

【0033】以上のようにして基板上に得られる、片面に粘着剤層を有し、および必要に応じて他面に非粘着性物質層を有するベリクル膜を、基板から剥離してベリクル枠に張りつけて本発明のベリクル構造体を得ることができる。剥離は、例えば、前記の様に形成された2層構造または3層構造の積層体の最外層の表面に、粘着テープあるいは接着剤を塗布した枠状治具を当接して接着し、粘着テープあるいは枠状治具を手や機械的手段によって一端から持ち上げることによって行うことができる。このとき、ベリクル膜であるセルロース誘導体の薄膜と、粘着剤層であるポリフルオロアクリレート層の層間接着力が大きいので、両者は分離することなく同時に剥離される。

【0034】以上のようにして得られる本発明のペリクル構造体は、従来のものと同様に、ホトマスク等に装着して露光時の防塵カバーとして使用される。通常、ペリクル構造体の製造に際しては、ゴミ等の異物がペリクル構造体を構成する各部材に付着しないように注意されるが、誤ってペリクル構造体の内部に異物等が持ち込まれた場合にも、該異物は粘着剤層に付着し、ホトマスク等の上に落下しない。また、ペリクル膜の外面に付着した異物は、エアブロー等により除去されるが、ペリクル膜の内面に付着した異物は、粘着剤層に付着したまま落下しなければ、約50 μ m以下のものは露光面に結像しないため、異物の影が転写されず、ホトリソグラフィ工程における不良の原因とならない。

【0035】次に、本発明のペリクル構造体の一実施態様の一部切り欠き断面図を図1に示し、本発明を説明する。

【0036】図1に示す本発明のペリクル構造体1は、ペリクル膜2と該ペリクル膜2の内面に形設された粘着剤層3とを有するものである。内面に粘着剤層3を有するペリクル膜2は、ペリクル枠4に張設されている。さらにペリクル膜2の外面には、反射防止層としても利用される非粘着性物質層5が形成されている。また、ペリクル枠4の内側面および下側面にも粘着剤層6および7が形成される。

【0037】このペリクル構造体1は、粘着剤層7により、ホトマスク等の被着体8に接着して装着され、ホトリソグラフィ工程における該被着体の防塵カバーとして使用される。このとき、非粘着性物質層5に付着する異物は、エアブロー等により除去され、粘着剤層3、6および7に付着する異物は、そのまま付着した状態で保持され、被着体8上に落下せず、露光を妨害することがない。

【0038】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、これらの実施例はいかなる点においても本発明の範囲を限定するものではない。

【0039】(実施例1~2、比較例1~4)各例において、ニトロセルロースをメチルイソブチルケトンに溶

解させて濃度6重量%のニトロセルロース溶液を調製した。また、トリフルオロエチルアクリレートとパーフルオロオクチルエチルアクリレートの共重合体(トリフルオロエチルアクリレート:67モル%、パーフルオロオクチルエチルアクリレート:33モル%、フッ素含有率:52.8重量%)を、メタキシレンヘキサフルオライドに溶解させて濃度1.0重量%のフッ素系ポリマー溶液を調製した。

【0040】スピコート法により、回転しているガラス製基板上に上記フッ素系ポリマー溶液を滴下して塗布し、乾燥させて前記式(a)において、 $\lambda = 436\text{nm}$ 、 $n = 1.37$ とし、 m を表1に示す値として求められる厚さ d の粘着剤層を形成させた後、さらにその粘着剤層の上にニトロセルロース溶液を滴下して塗布し、乾燥させてニトロセルロースの透明薄膜を形成した。次に、テトラフルオロエチレン/ビニリデンクロライド/ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体(各成分の重量比:50/29/21)を、パーフルオロ-2-メチル-1-オキシ-3-チアシクロヘキサン-3,3-ジオキシドに濃度0.6重量%に溶解してなる溶液を滴下して塗布し、非粘着性物質層を形成して、基板上に下から順に粘着剤層、ニトロセルロース膜、非粘着性物質層を有する積層膜を得た。

【0041】得られた積層膜を基板から剥離し、粘着剤層が内面になるようにペリクル枠に張設してペリクル構造体を得た。

【0042】このペリクル構造体のニトロセルロース膜の内側に形成された粘着剤層に5~50 μ mの異物を付着させた後、ペリクル構造体を石英基板に貼り付け、5cmの高さから5回落下させて、粘着剤層から落下せずに、該粘着剤層に保持されている異物の大きさを測定した。結果を表1に示す。また、石英基板に貼り付けたペリクル構造体に非粘着性物質層の側から波長300~600nmの光を照射して、各波長における光線透過率を連続的に測定したところ、それぞれ図2~7に示す特性を示した。

【0043】

【表1】

表 1

	粘着剤層膜厚	落下しない異物の 最小の大きさ (μm)	光線透過率特性
実施例 1	$m = 3$ $0.24 \mu\text{m}$	20	図 2
2	$m = 5$ $0.4 \mu\text{m}$	50	図 3
比較例 1	$m = 1$ $0.08 \mu\text{m}$	1	図 4
2	コーティング 無	$2 \mu\text{m}$ でも落下 する	図 5
3	$m = 4$ $0.32 \mu\text{m}$	40	図 6
4	$m = 7$ $0.55 \mu\text{m}$	60	図 7

【0044】

【発明の効果】本発明のペリクル構造体は、異物を付着させて該異物が落下せずに十分に保持されるため、該異物がホトマスク等の上に落下して不良発生の原因となるおそれがなく、しかも露光光線の光線透過率が高いため、ホトマスク等に装着して有効である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のペリクル構造体の一実施態様の概略を示す一部切り欠き断面図。

【図 2】 実施例 1 のペリクル膜の光線透過率の測定結果を示す図。

【図 3】 実施例 2 のペリクル膜の光線透過率の測定結果を示す図。

【図 4】 比較例 1 のペリクル膜の光線透過率の測定結果を示す図。

【図 5】 比較例 2 のペリクル膜の光線透過率の測定結果を示す図。

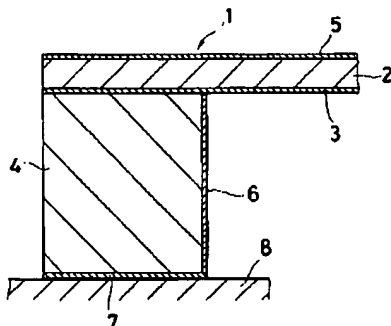
【図 6】 比較例 3 のペリクル膜の光線透過率の測定結果を示す図。

【図 7】 比較例 4 のペリクル膜の光線透過率の測定結果を示す図。

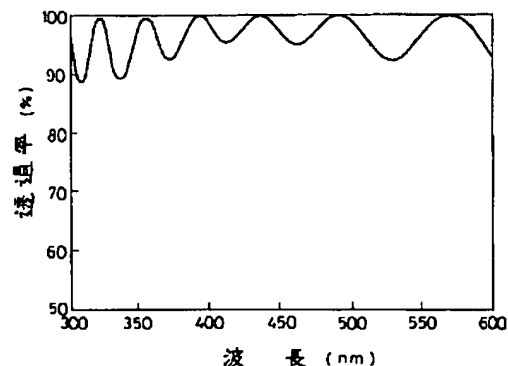
【符号の説明】

- 1 ペリクル構造体
2 ペリクル膜
3 粘着剤層
4 ペリクル枠
5 非粘着性物質層
6 粘着剤層
7 粘着剤層
8 ホトマスク等の被着体

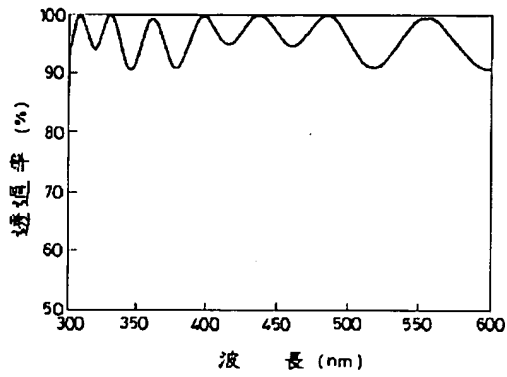
【図 1】



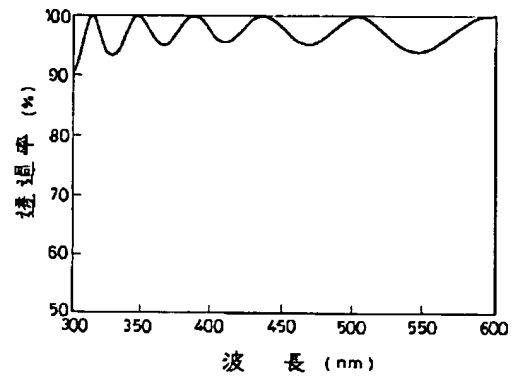
【図 2】



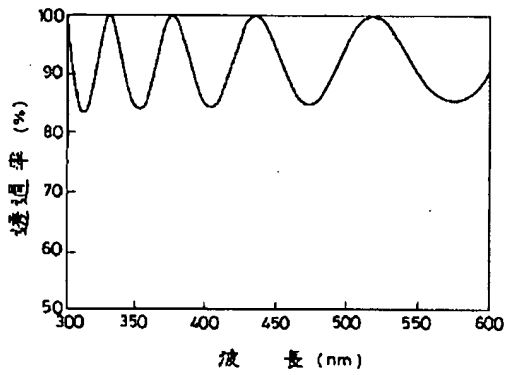
【図3】



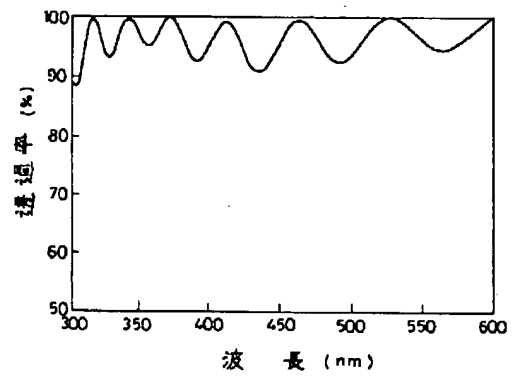
【図4】



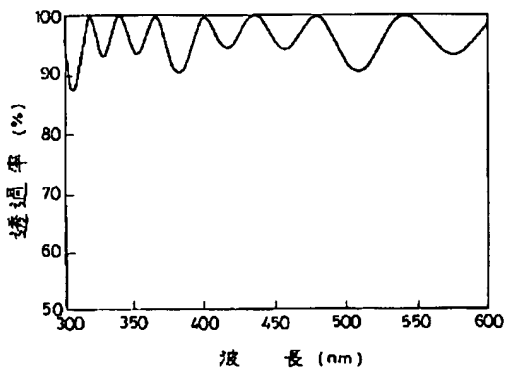
【図5】



【図6】



【図7】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Dust etc. is related with the mask or reticle (only henceforth a mask etc.) for which this invention is used at the photolithography process in the manufacturing process of an integrated circuit about the pellicle used in order to prevent adhering at the pellicle which the pellicle film which changes from fluorine system material to a detail more has pasted up on the pellicle frame through ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the nitrocellulose which often mainly penetrates light as a pellicle film, and the thing which consists of cellulose acetate etc. were adopted, and since this pellicle film was fixed to the pellicle frame which consists of aluminum, stainless steel, etc., the adhesives of an epoxy system etc. were used. However, when to use the exposure light source of short wavelength extremely was desired from detailed-ization of the line breadth of an integrated circuit etc. being called for and the ultraviolet rays of such short wavelength were used, by the conventional pellicle films, such as a cellulose, degradation was intense and was not able to acquire sufficient endurance. Therefore, although the pellicle film which consists of fluorine system material was used in recent years, since fluorine system polymer was excellent in the mold-release characteristic, it was not able to obtain practical adhesive strength with adhesives, such as an epoxy system used for pasting up a pellicle film on a pellicle frame conventionally. Moreover, with epoxy system adhesives, it did not have sufficient lightfastness to the ultraviolet rays of short wavelength.

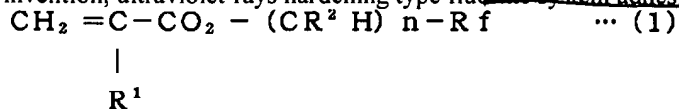
[0003] In order to solve the problem about the adhesives of the pellicle film which consists of such a fluorine system material, the pellicle which comes to paste [a pellicle frame] the pellicle film which consists of the fluorine system organic substance with the adhesives which consist of the fluorine system organic substance is also proposed (JP,6-67409,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the above-mentioned pellicle is that to which a pellicle film and adhesives change from the fluorine system organic substance of the same kind, although the bond strength which may be satisfied can be obtained, in order to produce color nonuniformity, a cramp, etc. in the case of adhesion in order that the solvent of adhesives may melt a pellicle film, and to remove a solvent, with the adhesives currently indicated by this conventional technology, it is necessary to heat. Furthermore, it is required to dissolve a fluorine system polymer in a solvent beforehand, and to prepare an adhesives solution, and since the manufacture process of a solvent and adhesives can be skipped while being able to carry out coating with a monomer if a fluorine system monomer can be given to a pellicle frame as it is irrespective of the state, it is desirable. Therefore, the purpose of this invention is to offer the pellicle using the ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives which face the pellicle film which consists of fluorine system material pasting a pellicle frame, and can carry out coating of it with fluorine system adhesives with a fluorine monomer.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, in the pellicle which consists of the pellicle frame which supports the pellicle film which consists of fluorine system material, and a pellicle film, the pellicle characterized by this pellicle film having pasted the pellicle frame through ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives is offered. In this invention, ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives [Formula 2]



R¹ is [hydrogen or a hydroxyl group, and R_f of hydrogen or a methyl group and R²] fluorine content machines among a formula, and, as for n, it is desirable to consist of the fluorine system monomer expressed with the integer of 1-6.

[0006]

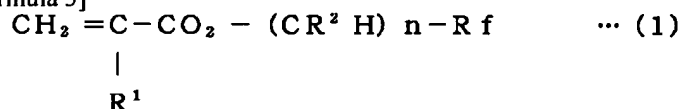
[The operation gestalt of invention] In the pellicle of this invention, it is the important feature to paste up the pellicle film which consists of fluorine system material on a pellicle frame using ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives. Namely, as adhesives which paste up the pellicle film which consists of fluorine system material on a pellicle frame, while becoming possible to raise the adhesive property between both by using an ultraviolet-rays hardening type fluorine system monomer of the same kind Since it becomes possible by irradiating ultraviolet rays to carry out polymerization hardening of

the fluorine system adhesives, and to paste up a pellicle film on a pellicle frame, giving a damage to simplifying a process and a pellicle film can also be prevented effectively. In this invention, since a fluorine system monomer can be given to a pellicle frame in the state with a liquid While being able to perform adhesion at processes which did not need to prepare an adhesives constituent beforehand and were simplified, such as dissolving in a solvent It became possible to acquire the unexpected operation effect from the conventional technology in which degradation of the pellicle film by a solvent vaporizing at a hardening process etc. can be prevented.

[0007] (Ultraviolet-rays hardening type fluorine system monomer) In this invention, although it is desirable that it is the fluorine system monomer which uses a pellicle film for pasting a pellicle frame and which contains the acrylic ester (meta) and hydroxyl group of a fluorine system monomer as ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives and it is not limited to this, of course, the fluorine system monomer expressed with the following general formula (1) can be used suitably.

[0008]

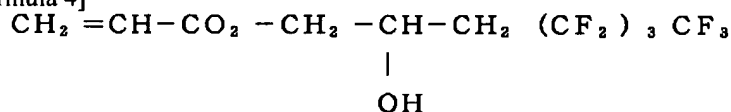
[Formula 3]



R1 is [hydrogen or a hydroxyl group, and Rf of hydrogen or a methyl group, and R2] fluorine content machines among a formula, and n is the integer of 1-6. [0009] In the above-mentioned ultraviolet-rays hardening type fluorine system monomer as a fluorine content machine Rf Although not limited to this, of course, it is -(CF2) CF3, -(CF2) 7CF3, -(CF2) 3CF3, -(CF2) 2CF (CF3)2, -(CF3) 2, -(CF2)3CF2H, -(CF2) 9CF3, and -(CF2) 8CF(CF3) 2 grade can be mentioned. Specifically, the following fluorine system monomer can be illustrated.

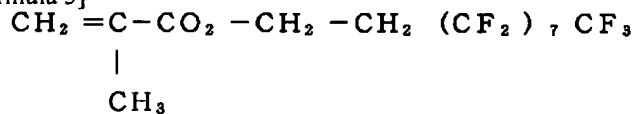
[0010]

[Formula 4]



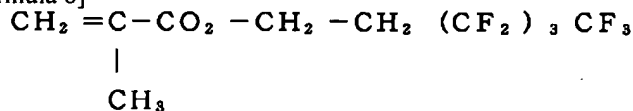
[0011]

[Formula 5]



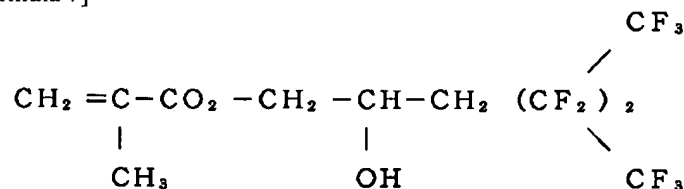
[0012]

[Formula 6]



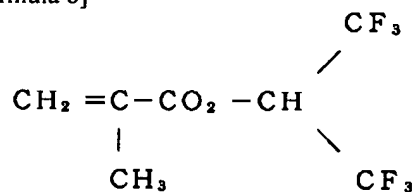
[0013]

[Formula 7]



[0014]

[Formula 8]



these sensitizers, exposure sensitivity of a benzoin can be high, it can use suitably from excelling in lightfastness and the adhesive property, and can blend in 0.01 - 5% of the weight of an amount.

[0032] After the ultraviolet-rays hardening type fluorine system monomer mentioned above can blend the above-mentioned optical initiator etc. by request, can give it to a direct pellicle frame and lays a pellicle film, it becomes possible [fixing a pellicle film to a pellicle frame] by irradiating ultraviolet rays with a wavelength of 220-600nm.

[0033] (Pellicle film) Although the pellicle film used for the pellicle of this invention does not consist of fluorine system material and is not limited to this, of course as this fluorine system material, the amorphous fluorine system polymer obtained by copolymerizing tetrapod FUROORO ethylene and the fluorine system monomer which has an annular perfluoro ether machine can be suitably used for it. Manufacture of the pellicle film from this fluorine system polymer The above-mentioned fluorine system polymer A fluorine system solvent, especially the organic solvent of a perfluoro system, For example, perfluoro (2-butyl tetrahydrofuran), perfluoro (2-propyl tetrahydropyran), A perfluoro hydronalium furan, a perfluoro octane, etc. are used. 0.1 or 20 % of the weight, The flow casting producing-film method well-known in itself after dissolving especially in 0.3 or 10% of the weight of concentration, For example, it is good to be able to carry out by the spin coat method, the knife coat method, etc., to make a resin solution cast into smooth base front faces, such as a glass plate, generally, to make a thin film form, to make it dry by meanses, such as hot blast and infrared irradiation, and to remove a residual solvent. As for the thickness of the thin film formed, it is good by changing solution viscosity, the rotational speed of a substrate, etc. to set up so that the permeability to the wavelength of the light source which can be changed easily and is generally used 0.05 or in 10 micrometers may become high.

[0034] In the pellicle of this invention, although the pellicle film itself consists of fluorine system material, it can be used suitable also for the pellicle film which carried out the laminating of the acid-resisting layer which changes from fluorine system material to the thin film which consists of pellicle film material with conventionally well-known others, a nitrocellulose, etc. That is, if the portion in contact with an adhesives layer is the pellicle film which consists of fluorine system material, it has the ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives used for this invention, and the outstanding adhesive property, and the same effect as the pellicle film which consists of fluorine system material can be acquired.

[0035] (Pellicle frame) Although all well-known things can be conventionally used as a pellicle frame and it is not limited to this, of course, metal things, such as aluminum, an aluminium alloy, and a stainless steel, and the thing made from the product made of synthetic resin or a ceramic can be illustrated. Moreover, a pellicle film is stretched through the adhesives mentioned above in one pellicle frame side, and the pellicle of this invention applies a binder to an another side side, or carries out sticking a double-sided tape etc., and the installation of it on a mask etc. is attained.

[0036]

[Example] (Example 1)

(Production of a pellicle film) SAITOPPU (tradename by Asahi Glass Co., Ltd.) which has an annular par PURUORO ether machine was dissolved in IL-263 (Tokuyama tradename) of a fluorine system solvent, 6% of the weight of the solution was prepared, and the thin film of 0.8 micrometers of thickness was created by the spin coat method.

[0037] (Manufacture of adhesives) 1% sodium carbonate water of the amount of said washed 3-(perfluoro-3-methyl butyl)-2-hydroxypropyl acrylate (made in the Daikin Industries fine-chemicals lab) twice, and the fraction of 68-71 degree C of bp(s) and 0.5mmHg was obtained by distillation. DAROKYUA 1173 (product made from Chiba Fine chemicals) 0.60g was added to this acrylate 20g obtained by distillation as an optical initiator, the churning dissolution was carried out for 1 hour, and adhesives were prepared.

[0038] (Creation of a pellicle) Adhesives were applied to the pellicle frame made from an aluminium alloy (149mm by 122mm, a height of 5.8mm, width of face of 2mm) on the adhesion side of a pellicle frame from the application needle with a bore [phi] of 0.40mm at the basis of 40 seconds / five drops of discharge quantity, and 10mm [/second] application speed. After [of an application end] 1 minute, after sticking the pellicle film of the created thin film, it irradiated for 90 seconds with UV irradiation equipment with the wavelength of 220-600nm, and adhesives were hardened. Then, the cutter cut the excessive film by the side of outside the limit [pellicle], and the pellicle was created.

[0039] (Evaluation of the bond strength of a pellicle film) Ablation was not accepted, as a result of spraying the air of the angle of 65 degrees, and upper pressure Pascal of 0.2 mega on the front face of a thin film (MPa) along with the inside of the pellicle frame which the thin film has pasted up at the speed for about 10mm / 5 seconds using a needle with a bore [phi] of 0.65mm from 10mm distance and evaluating the adhesive property of an outside blow. Ablation was not accepted, as a result of spraying at the angle of 45 degrees from 10mm distance under a thin film rear face similarly and evaluating the adhesive property of an inner blow. Hereafter, about creation of a pellicle film, creation of a pellicle, and evaluation of the bond strength of a pellicle film, since it carried out by the same method as an example 1, examples 2-4 and the examples 1-2 of comparison omit detailed explanation. Moreover, since it carried out by the method with the same said of removal and distillation of the polymerization inhibitor of acrylate given in examples 2-4, or methacrylate, it omits.

[0040] (Example 2) It carried out like the example 1 except having used 3-perfluoro butyl-2-hydroxypropyl acrylate instead of the 3-(perfluoro-3-methyl butyl)-2-hydroxypropyl acrylate of an example 1. Consequently, as for ablation, an outside blow and an inner blow were not accepted.

[0041] (Example 3) After mixing 3-perfluoro butyl-2-hydroxypropyl acrylate 18g and 3-(perfluoro-3-methyl butyl)-2-hydroxypropyl methacrylate 2g, 0.6g of DAROKYUA 1173 of an initiator was added, and adhesives were prepared.

As a result of creating a pellicle like an example 1 and evaluating an adhesive property, as for ablation, an outside blow and an inner blow were not accepted.

[0042] (Example 4) It carried out like the example 3 except having added 1.2g of initiator DAROKYUA of an example 3. Consequently, as for ablation, an outside blow and an inner blow were not accepted.

[0043] (Example 1 of comparison) In the example 1, the adhesives of composition of 3-(perfluoro-3-methyl butyl)-2-hydroxypropyl acrylate 10g and DAROKYUA 1173 of 0.3g and 10g of butyl acetate were prepared, the pellicle was created like the example 1, using butyl acetate as a solvent, and the adhesive property was evaluated. Consequently, in the outside blow and the inner blow, ablation took place by the interface of a pellicle film and adhesives.

[0044] (Example 2 of comparison) In the example 1, except having used epoxy system adhesives Araldite rapid (Showa High Polymer Co., Ltd. make) instead of 3-(perfluoro-3-methyl butyl)-2-hydroxypropyl acrylate and DAROKYUA 1173, the pellicle was created like the example 1 and the adhesive property was evaluated. Consequently, in the outside blow and the inner blow, ablation took place by the interface of a pellicle film and adhesives.

[0045]

[Table 1]

	接着剤配合比＊１			ダロキユア	吐出量 sec／５滴	観察結果		
	R-3433	R-1433	M-3433	1173		ブローテスト		膜シワ
				開始剂量		内ﾌﾞﾛｰ(Mpa)	外ﾌﾞﾛｰ(Mpa)	＊２
実施例１	１			３％	90	0.12	0.12	○
実施例２		１		３％	90	0.12	0.10	○
実施例３		9	１	３％	16	－	－	△
実施例４		9	１	6％	7.8	0.20	0.16	○

* 1 R-3433: 3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート

R-1433: 3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート

M-3433: 3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

* 2 膜シワ評価: ○…膜シワなし △…引きつり有り ×…膜シワ有り ××…トリミング直後に膜シワ有り

[0046]

[Effect of the Invention] An ultraviolet-rays hardening type fluorine system monomer is used as adhesives which paste up the pellicle film which consists of fluorine system material on a pellicle frame in the pellicle of this invention, Since this ultraviolet-rays hardening type fluorine system monomer was given to the pellicle frame in the state as it is while becoming possible to raise the bond strength to the pellicle frame of a pellicle film, dissolving in a solvent etc. did not need to prepare an adhesives constituent beforehand, and it became possible to perform adhesion at the simplified process. And since the solvent was not used, a solvent did not vaporize at a polymerization hardening process and degradation of the pellicle film by the vaporization solvent etc. was also able to be prevented effectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

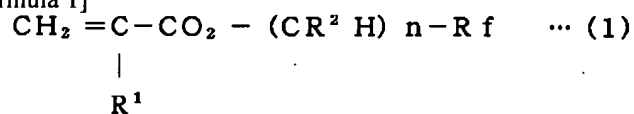
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The pellicle characterized by this pellicle film having pasted the pellicle frame through ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives in the pellicle which consists of the pellicle frame which supports the pellicle film which consists of fluorine system material, and a pellicle film.

[Claim 2] The aforementioned ultraviolet-rays hardening type fluorine system adhesives are the following general formulas (1).

[Formula 1]



It is the pellicle according to claim 1 which is the fluorine system monomer to which hydrogen or a hydroxyl group, and Rf of hydrogen or a methyl group, and R2 is [R1] fluorine content machines among a formula, and n is expressed with the integer of 1-6.

[Translation done.]

1, 4, 5

DERWENT-ACC-NO: 1992-328703

DERWENT-WEEK: 199240

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pellicle structure used as dust-proof cover on photomask exposure - has pellicle film and adhesive layer formed on inner surface of pellicle film

*only copolymer
no monomers
in adhesive*

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD[MITC]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0005188 (January 21, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04237055 A	August 25, 1992	N/A	007	G03F 001/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04237055A	N/A	1991JP-0005188	January 21, 1991

INT-CL (IPC): G03F001/14, H01L021/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04237055A

BASIC-ABSTRACT:

Structure has a pellicle film and an adhesive layer formed on an inner surface of the pellicle film. The adhesive layer has a refractive index lower than that of the pellicle film. The adhesive layer has a thickness d represented by $d = m(\lambda/4n)$ (m is 3 or 5, λ is the wavelength of the exposure light beam to be applied to the pellicle structure and n is the refractive index of the adhesives in the exposure light).

*derivative
nitrocellulose polymers*

Pref. adhesive is e.g. fluorine polymer and silicon polymer, partic. polyfluoro(meth)acrylate including not less than 50 wt.% of fluorine.

perfluorinated layer

polymer

USE/ADVANTAGE - The pellicle structure is used as a dust-proof cover on exposure of the photomask and the reticle. The foreign matter can be sufficiently held by the pellicle structure so that the foreign matter does not drop onto the photomask. The pellicle structure has high light transmittivity

TFEA/PEEA

*60% contribution
nitrocellulose - film*

TFEA/PEEA - copolymer

for the exposure, so that it can be effectively attached to the photomask.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/7

TITLE-TERMS: PELLICLE STRUCTURE DUST PROOF COVER PHOTOMASK EXPOSE
PELLICLE FILM

ADHESIVE LAYER FORMING INNER SURFACE PELLICLE FILM

DERWENT-CLASS: A18 A89 G03 G06 P84 U11

CPI-CODES: A12-L02F; G06-A08; G06-E02; G06-G18;

EPI-CODES: U11-C04E2;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0210 0231 0493 0494 0500 0501 0598 0599 0968 0969 1306 2588 2594
2654 2682 2718 2807 2809

Multipunch Codes: 014 034 04- 05- 062 064 074 076 077 081 085 090 229 38- 477
516 517 522 575 596 609 63& 643 658 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-146286

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-251066